

ELECTROLESS PLATING METHOD USING FINE PARTICLES FIXED BY LIGHT AS CATALYST

Publication number: JP2003013242 (A)

Also published as:

Publication date: 2003-01-15

JP3742872 (B2)

Inventor(s): YAMADA ATSUSHI; NIITOME YASURO

Applicant(s): JAPAN SCIENCE & TECH CORP

Classification:

- international: C23C18/20; C23C18/16; C23C18/40; C23C18/20; C23C18/16;
C23C18/31; (IPC1-7): C23C18/20; C23C18/16; C23C18/40

- European:

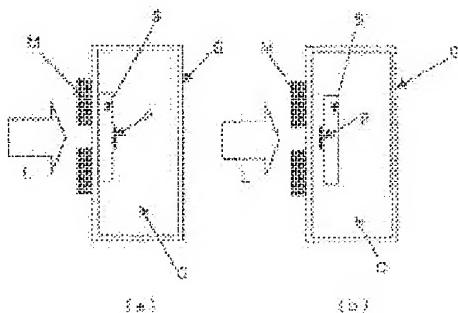
Application number: JP20010204408 20010705

Priority number(s): JP20010204408 20010705

Abstract of JP 2003013242 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a simple and efficient electroless plating technology which can form an electroconductive pattern on the surface of various kinds of substrate materials including a porous non-electroconductive material, and particularly can impart electroconductivity to the internal voids of the substrate materials.;

SOLUTION: The electroless plating method comprises immersing the material to be electroless plated into a colloidal solution which has been prepared by dispersing the metal fine-particles in a low polarity solvent, irradiating the material with a laser light of an ultraviolet region to a near-infrared region to precipitate the metal fine-particles on the surface of the material to be electroless plated and fix them, and electroless plating the parts on which the metal fine-particles are fixed by using the fixed metal fine-particle as a catalyst core. The non-electroconductive material having the formed electroconductive pattern can be manufactured by means of irradiating the non-electroconductive material to be electroless plated with the laser light according to a desired pattern.



Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-13242

(P2003-13242A)

(43) 公開日 平成15年1月15日 (2003.1.15)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコト⁸ (参考)

C 23 C 18/20
18/16
18/40

C 23 C 18/20
18/16
18/40

A 4K022
A

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2001-204408(P2001-204408)

(71) 出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(22) 出願日 平成13年7月5日 (2001.7.5)

(72) 発明者 山田 淳

福岡県柏原郡新宮町桜山手2丁目16-1

(72) 発明者 新留 康郎

福岡県福岡市東区箱崎5-4-12-1215

(74) 代理人 10008/675

弁理士 筒井 知

F ターム(参考) 4K022 AA03 AA04 AA35 BA01 BA03

BA06 BA08 BA14 BA18 CA06

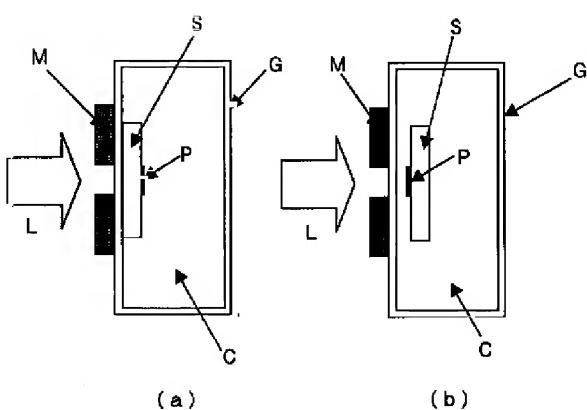
CA12 DA01

(54) 【発明の名称】 光固定された微粒子を触媒とする無電解メッキ法

(57) 【要約】

【課題】 多孔質の非導電性材料を含む各種の基板材料の表面に導電性パターンを形成することができ、特に、それらの内部の空孔にも導電性を付与することができるような簡便で効率的な無電解メッキ技術を提供する。

【解決手段】 金属微粒子を低極性溶媒に分散して調製したコロイド溶液に被無電解メッキ用材料を浸漬し、これに紫外域から近赤外域のレーザー光を照射することにより金属微粒子を前記被電解メッキ用材料の表面に析出させ固定し、固定された金属微粒子を触媒核とする無電解メッキによって、金属微粒子が固定された部分をメッキする無電解メッキ法。被無電解メッキ用材料として非導電性材料に所望のパターンに応じてレーザー光を照射することにより、導電性パターンが形成された非導電性材料を製造することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属微粒子を低極性溶媒に分散して調製したコロイド溶液に被無電解メッキ用材料を浸漬し、これに紫外域から近赤外域のレーザー光を照射することにより金属微粒子を前記被電解メッキ用材料の表面に析出させ固定し、固定された金属微粒子を触媒核とする無電解メッキによって、金属微粒子が固定された部分をメッキすることを特徴とする、無電解メッキ法。

【請求項2】 金属微粒子を低極性溶媒に分散して調製したコロイド溶液に非導電性材料を浸漬し、これに紫外域から近赤外域のレーザー光を照射することにより所望のパターンに応じて金属微粒子を前記非導電性材料の表面に析出させ固定し、固定された金属微粒子を触媒核とする無電解メッキによって、所望のパターンに応じて金属微粒子が固定された部分のみに導電性付与することを特徴とする、導電性パターンが形成された非導電性材料の製造方法。

【請求項3】 非導電性材料が多孔質材料であり、その内孔の表面にも導電性を付与することを特徴とする請求項2に導電性パターンが形成された非導電性材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、表面処理の技術分野に属し、特に、新しい無電解メッキ法を利用して、各種の機能性材料として有用な特定の導電性パターンが形成された非導電性材料を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】無電解メッキは、プラスチックやガラス等の絶縁物（非導電性材料）の表面を金属化し導電性を付与する方法として用いられている。典型的な無電解メッキは以下の手順で行われる。（1）各種のエッチング方法により被メッキ物の表面を粗面化および親水化（表面改質）する。（2）被メッキ物に無電解メッキの触媒核を付与（核付け処理）し、次いで、その触媒核を活性化（活性化処理）する。（3）無電解メッキ液に浸漬することにより無電解メッキ皮膜を生成させる。この際、触媒核が、金属イオンを還元してメッキ皮膜として生成させるための触媒として作用するとともに、メッキされた金属自身が触媒活性を有することによって無電解メッキが進行する。真空紫外光や放射線による表面改質や金属コロイド粒子を吸着させることによる触媒核固定法も提案されている。

【0003】上記のような手法でメッキを行う場合は、通常、被メッキ物の表面全体でメッキが進行する。被メッキ領域のパターン化を行うには、無電解メッキにより触媒パターン上に金属を析出させる前に、メッキを進行させる金属パラジウム等の無電解メッキ触媒成分を感光性樹脂に混合したペーストを用い、フォトリソグラフ法で触媒層のパターンを形成したり、あるいは感光性パラ

ジウム化合物や感光性パラジウム高分子キレート化合物を用いて紫外線による露光部分にのみ触媒核を固定する方法が提案されている。これらの方法でポリイミドやガラスなどの基板に被メッキ領域のパターン化を行う場合、触媒核の固定処理工程が多く、洗浄水等の多量の廃液処理が必要であるなどの問題があった。

【0004】また、例えば、テフロン（登録商標）多孔質電極などを得る目的で、フッ素系高分子などの化学的に非常に不活性な非伝導性（非導電性）多孔質材料の表面および内部（内孔の表面）に導電性パターンを形成する方法としては、従来の手法は以下の点で不充分であった：（1）溶液による表面改質／核付けを行う場合は、必然的に処理領域が多孔質材料全体に及んでしまい、特定の領域にのみ導電性パターンを形成することは不可能である。（2）真空紫外光や放射線による表面改質および紫外線によって触媒核を固定する手法では、光および放射線が多孔質材料内部に及びにくいので、厚みのある多孔質材料（1mm程度以上）を貫通する導電性パターンを作成する目的には適さない。（3）感光性材料を用いる方法は、重合した高分子によって多孔質材料の孔径が変わることや、未反応の触媒材料を完全に除去することが困難であるなどの問題点がある。

【0005】最近、無電解メッキに必要な触媒核の形成方法として、金属の蒸着膜の一部をレーザーにより急激に熱を与えてふきとばして被メッキ用材料上に転写することが提示されている（特開2001-102724）。しかし、この方法も、被メッキ用材料の内部（内孔の表面）には転写することはできること、金属蒸着膜は使い捨てであり、その一部のみが触媒核として使用されて残りは廃棄されてしまう点において非効率的ないしは非経済的である等の問題がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、多孔質の非導電性材料を含む各種の基板材料の表面に導電性パターンを形成することができ、特に、それらの内部の空孔にも導電性を付与することができるような簡便で効率的な新しいタイプの無電解メッキ技術を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、先に、金属コロイド溶液にレーザー光を照射すると基板の表面に金属微粒子が析出して固着することに着目し、この現象に基づく金属微粒子の光固定化方法を案出した（特願平11-342146；特願2000-276369）。本発明者は、このたび、この金属微粒子の光固定化方法を無電解メッキにおける触媒核の形成に適用することによって上述の目的を達成し得る無電解メッキ法を確立し本発明を導き出した。

【0008】かくして、本発明は、基本発明として、金属微粒子を低極性溶媒に分散して調製したコロイド溶液

に被無電解メッキ用材料を浸漬し、これに紫外域から近赤外域のレーザー光を照射することにより金属微粒子を前記被電解メッキ用材料の表面に析出させ固定し、固定された金属微粒子を触媒核とする無電解メッキによって、金属微粒子が固定された部分をメッキすることを特徴とする、無電解メッキ法を提供するものである。

【0009】さらに、本発明は、上記の無電解メッキ法を利用する発明として、金属微粒子を低極性溶媒に分散して調製したコロイド溶液に非導電性材料を浸漬し、これに紫外域から近赤外域のレーザー光を照射することにより所望のパターンに応じて金属微粒子を前記非導電性材料の表面に析出させ固定し、固定された金属微粒子を触媒核とする無電解メッキによって、所望のパターンに応じて金属微粒子が固定された部分のみに導電性を持たせる方法を付与することを特徴とする、導電性パターンが形成された非導電性材料の製造方法を提供する。本発明の導電性パターンが形成された非導電性材料の製造方法の1態様においては、非導電性材料が多孔質材料であり、その内孔の表面にも導電性が付与される。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態を本発明の構成要素に沿って以下に詳細に説明する。

A. 本発明で使用する金属微粒子のコロイド溶液とは、粒径3 nm～100 nm、好ましくは5 nm～50 nmの金属微粒子の表面を、好ましくはレーザー光照射により金属微粒子表面から分離するような安定剤で保護した状態で低極性溶媒に分散したものである。

【0011】このようなコロイド溶液を構成する金属としては、Ag、Au、Cu、Pd、Ptなどの紫外～近赤外域におけるプラズモン吸収バンドの大きい金属を好ましい材料として挙げることができる。これらの金属の微粒子は、紫外～近赤外のレーザー光のエネルギーを吸収して基板の表面（表層部）に析出する。本発明は、紫外～近赤外域のプラズモン吸収が大きいこれらの金属が、同時に、無電解メッキにおける触媒活性、すなわち、無電解メッキにおける還元剤の酸化作用に対する触媒活性を有し無電解析出することができる金属であることを見出したことに基づくものである。

【0012】低極性溶媒に金属粒子を可溶化する分散安定剤としては、ドデカンチオールなどのチオール化合物を挙げることができる。分散する低極性溶媒としては、ヘキサンなどの脂肪族、シクロヘキサンなどの脂環式、ベンゼン、トルエンなどの芳香族等の炭化水素類などが利用可能である。レーザー照射による溶媒の劣化を避けるという観点から脂環式溶媒が好ましい。

【0013】B. 上述したような金属微粒子を基板表面へ固定するのに用いられるレーザー光は特に限定されるものでなく、紫外域から近赤外域の各種のレーザー光が利用できるが、特にパルスレーザー光の利用は効率のよい方法である。パルスレーザー光としては、例えば、N

d : YAGレーザーの基本波（1064 nm）、2倍波（532 nm）、3倍波（355 nm）、パルス幅5 ns～10 ns、およびパルスエネルギー10 mJ～300 mJのものが有用である。

【0014】このようなレーザー光照射による金属微粒子の光固定化においては、一般に、粒径の大きい金属微粒子は光固定化の効率が高いが、低極性溶媒中での分散安定性が悪くなり易く、粒子が凝集して沈殿しやすい。すなわち、より大きい粒径の金属微粒子を用いると、より少ない照射エネルギーで粒子を固定することが可能である。例えば、平均粒径7.5 nmの粒子を用いると、およそ18 mJ pulse⁻¹ cm⁻²以上（532 nm, 10 ns）の照射エネルギーで固定可能であるのに対して、平均粒径約3 nmの粒子を用いると、少なくとも75 mJ pulse⁻¹ cm⁻²以上（532 nm）のレーザーパルスを照射しないと微粒子の固定化が起こらない。一方、粒径の大きい金属微粒子は低極性溶媒中での分散安定性が悪く、粒子が凝集して沈殿しやすいので、溶液の長期保存（1ヶ月程度以上）には不適当である。これらの点を考慮し、金属微粒子は、一般に平均粒径として100 nm以下とするのが好ましい。金属微粒子の粒径の下限は原理的には特に存しないが、上述したようなレーザーの使用上の便宜を考えると、一般的には平均粒径として5 nm以上とするのが好ましい。レーザー照射部位以外で物理的に弱く吸着した金属微粒子は既述したような金属微粒子の分散に用いたシクロヘキサンなどの溶媒に浸漬することによって完全に除去することができる。

【0015】C. 図1は、本発明に従い金属微粒子のコロイド溶液から基板の表面に金属微粒子の析出・固定する工程を原理的に説明するものである。パルスレーザー光（L）は、マスク（M）を介し、セル（G）内に基板（S）が浸漬されている金属コロイド溶液（C）に照射される。照射された基板（S）の表面に金属微粒子（P）が固定される。金属微粒子の固定の工程は、マスクを介すことなく、レーザー光を所望の描画图形（パターン）に従って操作することによっても実施できる。基板が透明の場合には、基材をガラス容器壁に密着させて照射する方法（a）が、不透明の場合には容器壁から1～3 mm程度隔てて照射する方法（b）が有効である。

【0016】D. 本発明においては、以上のようにして触媒核となる金属微粒子が光固定された基板を化学メッキ液に浸漬することにより無電解メッキを実施する。化学メッキ液は、特に限定されるものではなく、金属塩と還元剤とを含有する無電解メッキ用の各種の化学メッキ液を使用することができる。

【0017】化学メッキ液に含有される金属（メッキ金属）としては、Au、Ag、Cu、Pd、Pt、Ni、Co等の従来より無電解析出性の金属として知られた金属のいずれも使用可能である。化学メッキ液に含有され

る金属は、上述のように触媒核として予め基板上に固定された金属と同種または別異の金属のいずれでもよい。無電解メッキ用化学メッキ液に含有される還元剤としては、例えば、ホルムアルデヒド（ホルマリン）、次亜リン酸塩などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0018】以上のようにして、本発明に従えば、コロイド溶液からレーザー光照射により金属微粒子を基板（メッキ用非導電性材料）の表面に固定しておき、この金属微粒子を触媒核として無電解メッキを行うことにより所定の金属をメッキすることができ、この際、所望のパターンに応じてレーザー光を照射することにより導電性パターンが形成された非導電性材料を製造することができる。

【0019】本発明に従えば、金属微粒子のコロイド溶液中にメッキ用非導電性材料（基板）を浸漬した状態でレーザー光を照射するので、触媒核となる金属微粒子が所望パターンに応じて基板に均一に固定され、この結果、後の無電解メッキ工程により均一なメッキが達成される。特に、非導電性材料が多孔質材料の場合は、その内孔の表面にまで触媒核となる金属微粒子が固定され、従って、内孔にまで確実にメッキが進行し、その多孔性を損なうことなく、厚みのある多孔質材料を貫通するような導電性パターンを付与することもできる。

【0020】さらに、本発明に従えば、コロイド溶液中の金属微粒子は、レーザー照射部分以外ではほとんど変化せず、一定量の溶液を照射セル中に入れておけば、繰り返し触媒核の固定に使用可能であり、きわめて効率的（経済的）にメッキを行うことができる。また、本発明に従う無電解メッキにおいては、上述したようなコロイド溶液に短時間（例えば、60秒以下）レーザー光を照射するという簡単な操作により触媒核を形成することができ、煩雑な前処理や廃液処理を必要としない。

【0021】本発明に従い、触媒核となる金属微粒子を固定し、無電解出性の金属をメッキして必要な導電性パターンを形成することができる非導電性材料としては、ガラス、フッ化カルシウム、単結晶シリコンなどの無機材料に加え、ポリメチルメタクリレート、ポリビニルクロライド、フッ素系高分子（テフロン）などの各種のポリマーが挙げられる。

【0022】本発明に従う無電解メッキ法は、多孔質材料の表面（内孔の表面を含む）をメッキするのにも有用である。多孔質材料の例としてはフッ素系高分子のメンブランフィルターが利用可能であり、平均孔径100nm以下の基材であっても多孔性をほとんど損ねることなく導電性を付与できる。以下、本発明の特徴をさらに具体的に示すため実施例を記述するが、本発明はこれらの実施例によって制限されるものではない。

【0023】

【実施例】(1) メンブランフィルターへのメッキ

A. 金コロイド溶液の調製

塩化金酸を水素化ホウ素ナトリウムで還元するレフ（Leff）らの方法（J. Phys. Chem., 99, 7036 (1995)）により金コロイド溶液を得た。透過電子顕微鏡（TEM）で測定した結果、金微粒子の平均粒径は7～8nmであった。

【0024】B. メンブランフィルターへの金微粒子の光固定化方法

上記のように作製した金コロイドをシクロヘキサンに溶解してコロイド溶液とした。この溶液約3mLを蛍光測定用石英セル（4×1×4cm）に入れ、テフロン製メンブランフィルター（ミリポア社デュラボアVVL P、孔径0.1μm）を浸し、パルスレーザー光（Nd:YAGレーザー、波長532nm、パルス幅5～7nm、パルスエネルギー約33mJ、繰り返し数10Hz）を約30秒間照射した。なお、セルの全面にマスクを置き、レーザー光がこのマスクを通過して、メンブランフィルターをパターン照射するようにした（図1）。メンブランフィルターを取り出し、シクロヘキサンで洗浄するとレーザー光照射部のみに金微粒子の付着が確認された。メンブランフィルターをトルエン中に浸漬し、超音波照射によっても脱離は明確には認められなかった。すなわち、金微粒子はメンブランフィルターの内孔の中に取り込まれていることが確認された。図2は、マスクに対応して固定された金微粒子の走査電子顕微鏡写真（SEM像）である。白い丸形のものが析出・固定した金コロイドであり、粒径は約10nmから約60nmであった。粒径の違いはレーザー光照射前の金微粒子の粒径分布にも依存するものと推測される。

【0025】C. 無電解メッキ

金ナノ粒子が固定化されたメンブランフィルター（ポアサイズ、100nm）をメッキ液に40分間浸した。メッキ液は、酒石酸ナトリウムカリウム（0.7g）および硫酸銅（2.0g）を水（40mL）に溶かした溶液に、ホルマリン2mLを水で希釈して10mLにした溶液を使用直前に混合したものである。市販のメッキ液も使用可能である。メンブランフィルターを取り出し、水洗後、風乾した。メッキされた部分（図3のハート型の部分）が導電性であることをテスターで確認した。図4に、メンブランフィルターのメッキ部分の走査型電子顕微鏡写真を示す。纖維質が網目状に重なった多孔質構造はメンブランフィルター固有の構造であり、メッキ層は纖維質を被うようにフィルター表面および多孔質構造内部（内孔の表面）で進行していることがわかった。なお、この場合には、メッキ処理後においてもメンブランフィルターの多孔性はかなり保たれていることがわかった。

【0026】(2) ガラス基板へのメッキ

メンブランフィルターと同様の要領で、カバーガラス（厚さ0.1mm）を表面に金微粒子を固定化したもの

について、無電解メッキを行った。図5のハート型の部分について導電性が確認された。メッキされた部分の走査型電子顕微鏡写真(図6)より、平均数十 μm ～数百 μm の厚みの銅がメッキされていることが明らかとなつた。

【0027】

【発明の効果】以上述べたように、本発明は、短時間のレーザー照射によって、基板材料に限定されず各種の非導電性材料に無電解メッキの触媒核となる金属微粒子を所望のパターンに応じて固定し、さらに、無電解メッキによる導電部位を簡便に作成することを可能とするものである。本発明は、半導体デバイス、半導体デバイス実装部品、各種フラットパネル表示装置、光デバイス等に使用される金属微細線パターンの作成や、電気化学的センサーや電池に使用される機能性多孔質電極のパターン

形成に優れた手段となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に従い金属微粒子を被メッキ用基板に光固定化する工程の概念図である。

【図2】本発明に従いメンブランフィルターに光固定された金属微粒子の走査電子顕微鏡写真(SEM像)である。

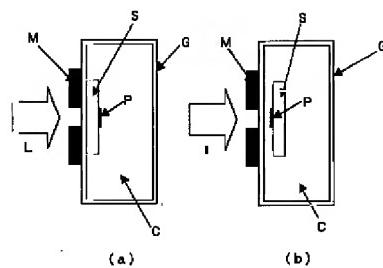
【図3】本発明に従い銅メッキされたメンブランフィルターを示す。

【図4】本発明に従い銅メッキされたメンブランフィルターの走査電子顕微鏡写真(SEM像)である。

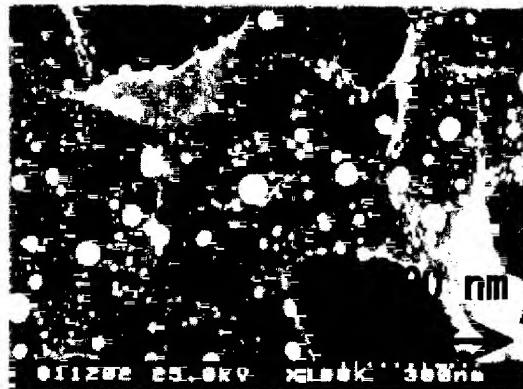
【図5】本発明に従い銅メッキされたカバーガラスを示す。

【図6】本発明に従い銅メッキされたカバーガラスの走査電子顕微鏡写真(SEM像)である。

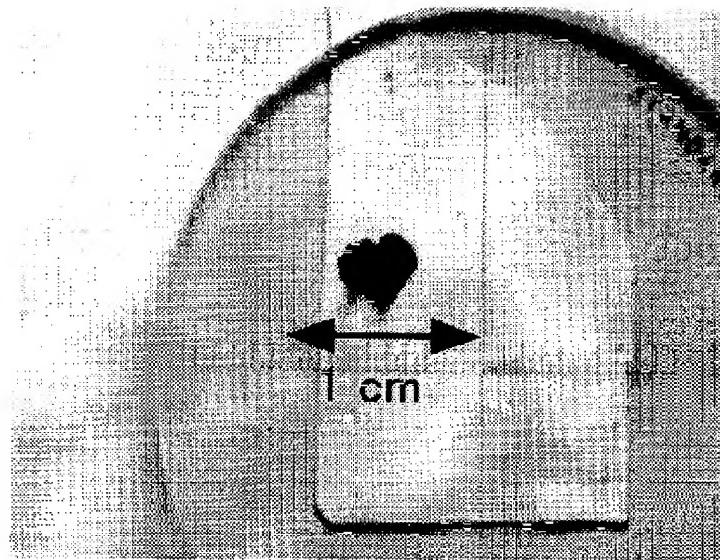
【図1】



【図2】

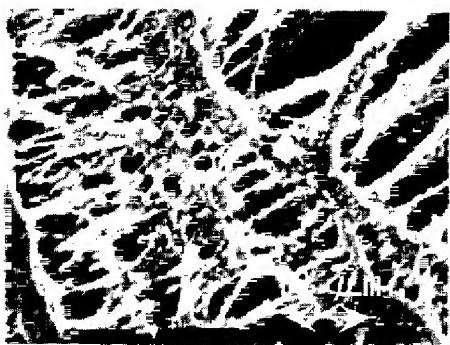


【図3】

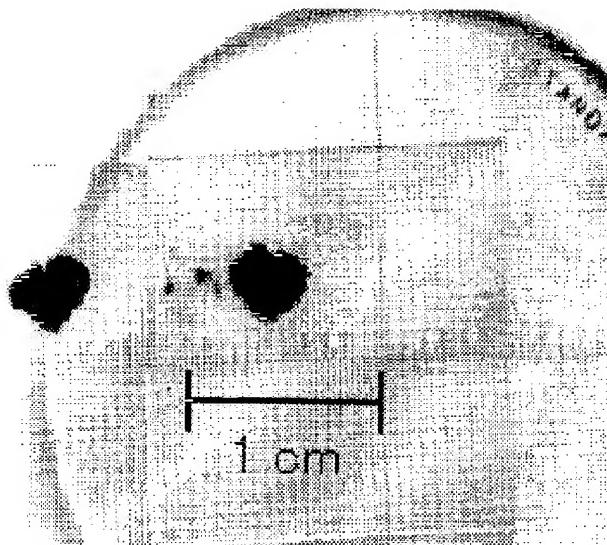


(6) 開2003-13242 (P2003-13242A)

【図4】



【図5】



【図6】

